

<p>88-187849/27 A88 J01 (A11 A21) AGEN 17.11.86          AGENCY OF IND SCITECH "J6 3126-5)4-A          17.11.86-JP-271702 (30.05.88) B01d-13 B01d-53/22 C08j-05          Composite membrane of crosslinked sulphonated polysaccharide -          has skin layer obtd. by reacting water soluble polysaccharide contg.          sulphate or sulphonic acid gp. and polyfunctional epoxy cpd.          C88-083944</p>	<p>Composite membrane has a skin layer of crosslinked prd. generated          by the reaction of water soluble polysaccharide having sulphate          and/or sulphonic acid gp. and polyfunctional epoxy cpd. wt. ratio of          polysaccharide to epoxy is 97/3 to 80/20.          A thickness of the skin layer is 3 microns or less. Water soluble          polysaccharide is sulphotoethyl cellulose or its alkali salt.          Polyfunctional epoxy cpd. is hydrophilic.          Pref. the porous base material is polysulphone, polyether sulphone,          polyacrylonitrile, polycarbonate, etc. Zinc borofluoride is used as          the crosslinking promotor.          USE/ADVANTAGE - Used in aq. soln. of organic cpd. or vapour          mixt. of organic cpd., and water for sepn. procedures. Good heat and          water resistance and a high permeation and sepn. coefft. over a wide          range of concns. of organic solns. (Opp Dwg.No.0/0)</p>
<p>A13-A3, 5-A1E, 8-D, 10-E12A, 12-W11A, J1-C3)</p>	

©1988 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

BEST AVAILABLE COPY

## JP3126504

Publication Title:

MANUFACTURE OF CERAMIC LINEAR SINTERED BODY

Abstract:

Abstract of JP3126504

**PURPOSE:**To enable manufacturing of a high-density, high-strength and linear ceramic sintered body by a method wherein the surface of a molded body obtained by molding linearly ceramic powder is covered with an extensible resin film, the diameter of which is contracted into a desired one by orienting the same in an elongating direction and then the same is heated by performing isotropic pressurization of the same in the direction meeting at right angles with the elongating direction. **CONSTITUTION:**A composition obtained by adding a sintering agent and molding agent in the ceramic powder is molded linearly by an extruder. Then, the linear molded body thus obtained is covered with an extensible resin film. Coating with the resin film can be performed with direct coating or spraying or dipping and pulling-up of the surface of the molded body with liquid resin, which is solidified through evaporation of solvent or chemical reaction, or a thermoplastic resin heated into a molten state. Then, although isotropic pressurization of a powder molded body which is orientation-operated is performed in the direction meeting at right angles with an elongation direction, it is preferable to take a measure to solidity a resin film prior to performance of this pressurization. Then, a linear ceramic sintered body is obtained by heating and firing a linear powder molded body. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-126504

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成3年(1991)5月29日
B 28 B 3/00	1 0 1	7224-4G	
	1 0 2	7224-4G	
C 04 B 33/32		6570-4G	
		7412-4G	
// D 01 F 9/08	Z	7199-4L	
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)			

⑭発明の名称 セラミックス線状焼結体の製造方法

⑯特 願 平1-264001

⑰出 願 平1(1989)10月12日

⑱発 明 者 村 川 紀 博 山口県下関市彦島迫町4丁目8番33号

⑲出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

セラミックス線状焼結体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 焼成により焼結体を生成するように配合されたセラミックス粉末を線状に成形した後、該成形体の表面を伸長性のある樹脂膜で被覆し、該被覆した線状粉末成形体を伸長方向に延伸して所望の径に縮径した後、該延伸した線状粉末成形体を伸長方向の直角方向より等方加圧し、次いで焼結体を生成するに必要な温度に加熱することを特徴とするセラミックス線状焼結体の製造方法

2) 延伸した線状粉末成形体を、複数本同時に伸長方向の直角方向より等方加圧し、更に複数本同時に焼結体を生成するに必要な温度に加熱する特許請求の範囲第1項記載のセラミックス線状焼結体の製造方法

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は窒化ケイ素、炭化ケイ素、ジルコニア

、アルミナ、ムライト等の構造用セラミックスあるいは $YBa_xCu_{1-x}O_{7-x}$  ( $0 < x < 1$ ) 等超伝導セラミックスの線材の製造法に関する。

更に詳しくは、これらセラミックス原料粉末(以下セラミックス原料粉末を「原料粉末」と略称する)を線状に加工した後、加熱することによって線状セラミックス焼結体を製造する方法に関する。

(従来の技術)

線状セラミックスの製造方法として、高強度が必要とされる構造材用途においては、前駆体線状化法が工業的に実施されており、金属補強材、セラミックス補強材などの用途を期待して、直径10~40μのセラミックス線材が製造されている。

この前駆体線状化法とは、一旦粘稠な曳糸性に富む前駆体を製造し、これを溶融紡糸した後、加熱・焼成する方法であり、例えば、線状炭化ケイ素は前駆体であるポリカルボンランを溶融紡糸した後、約1300℃の温度で焼成することにより製造されており、また線状アルミナはポリアルミノキ

サンを溶融紡糸した後、約1100℃の温度で焼成することにより製造されている。

これら前駆体を経る方法では、気孔などの欠陥を含まない高密度の線材が得られ易いという長所がある反面、結晶形状がアモルファス状態であるため、結晶化が進む高温においては相転移によって生じる歪みが断線を招くといった欠点があり、耐熱性が十分ではないという問題点があった。

一方、原料粉末に適当なバインダーを加えて、押出し成形法によって線状の粉末成形体を得た後、これを加熱・焼成して線状焼結体を製造する方法も提案されている。この方法においては、前記の前駆体線状化法よりも一段と高い温度で加熱・焼成されるため、得られた線状焼結体は既に高結晶であり、高い耐熱性が期待できる。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら押出し成形法によって、線状粉末成形体を得ようとした場合、次のような大きな問題点がある。

第1に、線状粉末成形体の粉末充填密度が充分

ミックス超伝導物質の原料粉末を銅、銀等の冷間加工が可能な金属パイプに充填し、次にダイス伸線加工を施して所望の直径に縮径した後、原料粉末が焼結し、緻密化するに必要な温度に加熱・焼成する方法がある

しかしながらこの方法でも、原料粉末を高密度かつ均一な密度に成形することは極めて難しく、このため焼結体の密度が低くなり優れた超伝導特性が得られないという問題があり、また粉末成形体の密度が不均一なため、焼結して緻密化する際の寸法の変化が長さ方向で不均一となりこれが断線の原因になるという問題がある。

また高温でセラミックス粉末を焼結させる過程において、セラミックスと金属との熱膨張率の差が熱応力となって断線を招くといった問題もある。  
(課題を解決するための手段)

かかる問題を解決するため本発明者等は、原料粉末を高密度且つ均一な密度で、しかも亀裂等の欠陥を著しく抑えて線状に成形し、次いでこの線状粉末成形体を加熱・焼成することで高密度且つ

に高くならないことである。このため成形体を加熱して得た焼結体においても密度が十分に上がらず、強度も低く断線が生じ易いという問題がある。

第2に、例えば直径50μの線状成形体を得るためには、面圧で約2 t/cm<sup>2</sup>もの高圧を要するため、押出し用ノズルの材質がダイヤモンドであっても、ノズルが原料粉末との摩擦によって、著しく摩耗し、粉末成形体の寸法精度が保たれないことである。

また一方、近年 LnBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>系 (0 < x < 1、LnはY、La、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuから選ばれた少なくとも一種の元素、Baの1部はSrで置換可能)などの酸素欠陥を有するペロブスカイト型酸化物が高い超伝導遷移温度を有することが見出されて以来、このようなセラミックスを超伝導マグネットコイルや電力伝送用ケーブルに用いることを目的として、屈曲可能な可撓性を持たせるべく直径が500μ以下好ましくは50μ以下に線材化する試みが鋭意検討されている。代表的な製造方法としては、これらセラ

高強度な線状セラミックス焼結体の製造方法を提供するものである。

しかるに、原料粉末を加熱・焼成して欠陥の著しく少ない高密度で高強度なセラミックス線状焼結体を得るためには、原料粉末の線状成形体を、欠陥が著しく少なく緻密に成形することが最重要課題であるとの技術的思想に基づき、本発明を完成した。

即ち、本発明は焼成により焼結体を生成するように配合されたセラミックス粉末を線状に成形した後、該成形体の裏面を伸長性のある樹脂膜で被覆し、該被覆した線状粉末成形体を伸長方向に延伸して所望の径に縮径した後、該延伸した線状粉末成形体を伸長方向の直角方向より等方加圧し、次いで焼結体を生成するに必要な温度に加熱することを特徴とするセラミックス線状焼結体の製造方法であって、さらに、延伸した線状粉末成形体を複数本同時に伸長方向の直角方向より等方加圧し、更に複数本同時に焼結体を生成するに必要な温度に加熱する方法である。

(発明の詳細な開示)

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明ではまず、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ジルコニア、アルミナ、ムライトあるいは  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $0 < x < 1$ ) 等の原料粉末に、必要により加熱・焼成によって焼結体を生成するための焼結助剤を添加する。

焼結助剤の例としては、窒化ケイ素やジルコニアでは  $MgO$ 、 $CaO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$  等があり、これらを窒化ケイ素やジルコニアの原料粉末 100重量部に対して 3～8重量部添加する。炭化ケイ素では  $B$ 、 $B_2C$ 、 $TiB_2$  などのホウ素化合物を原料粉末 100重量部に対して 0.2～2重量部と単体炭素 0.5～5重量部とを添加し、アルミナでは  $MgO$ 、 $CaO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$  などを 0.05～2重量部添加する。これら窒化ケイ素、炭化ケイ素、ジルコニア、アルミナなどはこれら焼結助剤を添加することによって緻密な焼結体の製造が可能となる。なおこれら原料粉末の平均粒子径は焼結性、成形性の面から 0.05～3  $\mu$  が好ましく、より好ましくは

量%溶解させた液や、パラフィンワックスとオレイン酸との混合物や、ポリエチレン、ポリエチレンフタレート、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリプロピレンなどの樹脂そのもの等を挙げることができる。これら成形助剤を原料粉末 100重量部に対して 15～50重量部添加することによって、可塑性、結合性を付与させることができる。

添加の方法としてはニーダー、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機を用いることができる。

セラミックス粉末に焼結助剤及び成形助剤を添加した組成物を、次に押出し成形機等を用いて、線状に成形する。線状成形体の直径は、押出し成形機の場合、ノズルの内径を適宜選定することで所望の直径とすることが出来るが、ノズルの原料粉末による損耗を軽減するために、ノズルの内径は 0.1mm 以上が好ましい。

次に得られた線状成形体の表面を伸長性のある樹脂膜で被覆する。樹脂膜の被覆は、溶媒が揮発

0.1～0.5  $\mu$  である。

次に、必要により焼結助剤を配合した原料粉末に、線状に成形することが可能となるように、成形助剤を添加する。

成形助剤としては、水にメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、アルギン酸、ポリビニルアルコール、グリセリン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、水系ウレタン、カルボキシメチルセルロース、ブチルベンジルフタレートなどを 0.05～15重量%溶解させた液や、アセトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルアルコール、エチルアルコール、ジメチルフォルムアミド、酢酸エチルなどの溶媒にニトロセルロース、セルロースアセテート、ポリエチレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリウレタン、ブチルベンジルフタレート、ジブチルフタレート、メチルアジテート、脂肪酸、ベンゼンスルホン酸、アルキルポリエーテルアルコール、エチルフェニルグリコールなどを 1.0～25重

することや、化学反応によって固化する液状の樹脂、あるいは溶融状態に加熱した熱可塑性樹脂を成形体の表面に直接塗布、吹き付けあるいは浸漬・引き上げ等によって行なうことが出来る。

また、押出し成形機のノズル部分を二重管構造とし、内側のノズルよりセラミックス粉末を線状に押出し成形し、同時に同芯の外側のノズルより液状の樹脂を押出し成形することによっても行なうことができる。

被覆用の樹脂としてはポリアクリル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリエチレンフタレート、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリフルオロカーボン、ポリクロロブレンなど、或いはこれらのコーポリマーを挙げることができる。

これら樹脂膜の厚みは、粉末成形体の径、延伸倍率、樹脂の種類等によって適正範囲が異なるが、本発明者らの実験的知見上、5  $\mu$ ～5mm であり、好ましくは 50  $\mu$ ～1mm である。

次に本発明では、上記樹脂膜を被覆した線状粉末成形体を少なくとも3倍以上、好ましくは20～1000倍の長さに延伸させることによって、粉末成形体の直径を1/5～1/30に細線化させるが、ここで粉末成形体と樹脂膜とが一体に延伸させるためには、次の条件が必要である。

まず第1に、樹脂膜が延伸可能であることが必要である。上記の樹脂の例では樹脂の熔融温度の付近で加熱することによって、可塑性、曳糸性が発現して延伸が可能となる加熱溶融系と、適当な溶媒に溶解させた状態で延伸が可能となる溶媒系とがあり、ポリエチレンでは120～140℃、ポリエチレンフタレートでは250～270℃、ポリアミドでは230～300℃、ポリ塩化ビニルでは140～180℃、ポリ塩化ビニリデンでは150～170℃、ポリプロピレンでは220～300℃に加熱して延伸することが適切である。勿論これらの加熱温度はポリマーの重合度、共重合や部分架橋といった変性度合いによっても適切な温度域が異なるため、上記の温度範囲に限られるものではない。またポ

リビニルアルコールは水に10～20重量%溶解させた溶液、ポリアクリル、ポリウレタンはジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド等に15～30重量%溶解させた溶液、セルロースアセテートはアセトンに10～20重量%溶解させた溶液、ポリクロルブレンは酢酸エチルに15～25重量%溶解させた溶液において可塑性、曳糸性が発現して延伸が可能となる。

第2の条件として、これら樹脂膜が延伸可能な温度範囲と、成形助剤を添加した粉末成形体が可塑性、結合性を有する温度範囲に重複する温度域が必要であり、この温度域において、粉末成形体と樹脂膜とが一体に延伸されることができる。このため、粉末成形体の成形助剤と、被覆樹脂膜とは両者の温度特性を考慮して組合せを選定する必要がある。

この意味において、樹脂膜にポリエチレン、ポリエチレンフタレート、ポリアミド、ポリ塩化ビニル等の加熱状態にて延伸可能な樹脂を用いる場合には、粉末成形体の成形助剤としては、水やア

セトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の蒸発、飛散しやすい溶媒を含まないポリエチレン、ポリエチレンフタレート、ポリアミドあるいはパラフィンワックスとオレイン酸との混合物等を用いて、前記の如くポリエチレンでは120～140℃、ポリエチレンフタレートでは250～270℃、ポリアミドでは230～300℃の加熱状態にて延伸操作を行うことが望ましい。また樹脂膜にポリビニルアルコール、ポリアクリル、ポリウレタン、セルロース、アセテート等を水、ジメチルフォルムアミド、アセトン等の溶媒に溶解させた状態にて延伸可能な樹脂を用いる場合には、成形助剤としては前に例示したような、水にメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、グリセリン、ポリアクリルアミド等を溶解させた液や、アセトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を溶媒にニトロセルロース、セルロースアセテート、ポリエチレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル等を溶解させた液を用いて、溶媒が急激に蒸発、飛散する温度よりも低い

温度域で延伸操作を行うことが望ましい。

なお、延伸操作は樹脂膜を被覆した粉末成形体に引張力を与えることでよく、連続的に行なうには、樹脂膜を被覆した粉末成形体の供給速度よりも引き取り速度を速くすることで可能であり、この速度比を操作することで、粉末成形体の径の制御ができることは言うまでもない。

次に本発明では、延伸操作を行った粉末成形体を伸長方向の直角方向より等方加圧するが、この加圧を行なう前に、樹脂膜を固化させる処置を施すことが望ましい。即ち、樹脂膜にポリエチレン、ポリエチレンフタレート、ポリアミド、ポリ塩化ビニル等の加熱溶融系樹脂を用いた場合には、溶融温度以下に冷却して固化させる。また樹脂膜にポリビニルアルコール、ポリアクリル、ポリウレタン、セルロースアセテート等を水、ジメチルフォルムアミド、アセトンなどの溶媒に溶解させた溶媒系樹脂を用いた場合には、これら溶媒を必要により若干の加熱操作を施して蒸発させて樹脂膜を固化させることが望ましい。このようにして

固化させることによって樹脂膜は弾性体の物性を呈し、次の等方加圧の操作が容易になる。

等方加圧の方法としては、静水加圧方式(CIP)により三次元等方加圧を行なうことでもよいが、図1に示したように二次元ラバープレス方式を用いて線状粉末成形体の伸長方向の直角方向より樹脂被覆面に二次元的等方加圧を行なう方式が操作が容易である。この操作を行なうことによって、線状粉末成形体の粉末充填密度が均等に向上し、また亀裂等の欠陥が線状粉末成形体中に存在していたとしても、これらを有効に消滅させることが出来る。この目的において線状粉末成形体の樹脂被覆面に付加する加圧力は、少なくとも $100\text{kg/cm}^2$ 以上、好ましくは $1\text{t/cm}^2$ 以上である。

しかる後、本発明では線状粉末成形体を加熱・焼成することによって、線状セラミックス焼結体を得る。ここで加熱・焼成工程における加熱温度、加熱時間、雰囲気は原料粉末の種類によって適宜選定される。例えば、窒化ケイ素では加熱温度 $1800\sim 1900^\circ\text{C}$ 、加熱時間 $10\sim 25$ 分間、雰囲気は5

$\sim 15$ 気圧の窒素雰囲気が好きしく、炭化ケイ素では $1950\sim 2100^\circ\text{C}$ 、 $10\sim 40$ 分間、真空もしくは1気圧以下の不活性ガス雰囲気が好ましい。また、ジルコニアでは $1500\sim 1600^\circ\text{C}$ 、 $10\sim 40$ 分間、真空もしくは大気中が好きしく、アルミナでは $1500\sim 1900^\circ\text{C}$ 、 $30$ 分 $\sim 2$ 時間、水素雰囲気もしくは大気中が好きしい。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $0 < x < 1$ )などの超伝導セラミックスにおいては $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 、 $30$ 分 $\sim 10$ 時間、大気中もしくは酸素雰囲気中が好きしい。

ここで、等方加圧の工程において、例えば5 $\sim 100$ 本といった複数本の線状粉末成形体を束ねた状態で同時に加圧し、続いて複数本同時に加熱・焼成すれば一層工業的有利にセラミックス線状焼結体を得ることができる。

なお、線状粉末成形体の成形助剤や被覆用樹脂は、前記に例示したものをを用いれば、これらは上記の加熱・焼成温度域においては、殆どが蒸発、熱分解等によって飛散する為、線状焼結体に残存して物性に変化を及ぼすことは少ないが、有機物

が炭化して生じる微量の単体炭素の存在を避ける必要がある場合には、加熱・焼成過程の前に大気中にて $500\sim 700^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 20$ 分間の加熱処理を行なうことで燃焼除去すればよい。

#### (作用及び発明の効果)

本発明は原料粉末を加熱・焼成してセラミックス線状焼結体を製造する方法において、従来法では線状焼結体の密度が充分に上がらず、強度が低く、断線が生じ易いといった問題を著しく改良したものである。

本発明の特徴は、線状粉末成形体の表面に樹脂膜を被覆した状態で延伸することによって、粉末成形体を縮径し、続いて線状粉末成形体に等方的な圧力を付与し、粉末充填密度を高める点にあり、これによって従来の成形法では困難であった径が細く、充填密度の高い線状粉末成形体の製造を可能とし、目的とする高密度かつ高強度な線状セラミックス焼結体の製造を可能としたものである。

ここで樹脂膜の役割は、延伸させる操作においては、線状粉末成形体が断線せずに延伸させるた

めの支持体であり、続いて行なう等方加圧操作においては、線状粉末成形体を折損させることなく形状を保護しながら、原料粉末成形体へ圧力を伝達するための支持体及び加圧媒体の役割を有するものである。

本発明はセラミックス原料粉末を加熱・焼成して製造する方法であるので、本発明によって得られる窒化ケイ素、炭化ケイ素、ジルコニア、アルミナ、ムライト等の構造用セラミックス線状焼結体は既に高結晶であり、高い耐熱性を有する。

また本発明によって $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $0 < x < 1$  LnはY、La、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuから選ばれた少なくとも1種の元素、Baの一部はSrで置換可能)等の超伝導セラミックス線材を製造するにおいては、従来の銅、銀等の金属パイプに充填し、次にダイス伸線加工を施して縮径した後、加熱・焼成する方法において問題であった、原料粉末を高密度かつ均一な密度に充填することが極めて困難なため、焼結体の密度が低く、断線が生じ易いという問題を著しく改

良することができ、更に焼結過程においてセラミックスと金属との熱膨張率の差が断線を招くといった問題を解消した。

本発明は本質的に可塑性の著しく少ないセラミックスを、屈曲可能な細径に線材化する技術を提供するものであり、従来の原料粉末より製造する方法では極めて困難であった緻密で欠陥の少ない線状焼結体の製造を可能にしたものである。

本発明の工業的適用としては、金属補強材、セラミックス補強材の用途に適する、直径5〜40 $\mu$ の窒化ケイ素、炭化ケイ素、ジルコニア、アルミナ、ムライトなどの構造用セラミックス線材やケーブル化が可能な直径50 $\mu$ 以下の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 、

( $0 < x < 1$ ) などの超伝導セラミックス線材などがある。

これらの直径のセラミックス線材を製造する方法を再考すると、直径0.1mm以上好ましくは0.15〜1mmの線状粉末成形体を出し成形法などによって得、この表面に5 $\mu$ 〜5mm好ましくは50 $\mu$ 〜1mmの樹脂膜を被膜した後、少なくとも3倍以上

塗布した後、直ちに室温にて50倍の長さに引延し、続いて70℃の大気中にて2時間放置することによって、被覆したポリビニールアルコール水溶液に含まれる水を蒸発させ被膜を固化させた。この状態で線状粉末成形体は、直径が45 $\mu$ で粉末充填密度は45%、ポリビニールアルコールの被膜の厚さは約15 $\mu$ であった。

次に線状粉末成形体を1mmの長さに切り取り、この伸長方向の直角方向より、図1に示した等方圧縮機を用いてポリビニールアルコールを被覆した粉末成形体の表面に1.5t/cm<sup>2</sup>の圧力を負荷した。加圧後の粉末成形体は粉末充填密度が60%に向上していた。次に、この線状粉末成形体を大気中で室温より600℃まで10℃/minの昇温速度で加熱して、成形助剤と被膜を蒸発、分解、燃焼により飛散させた後、次いで9kg/cm<sup>2</sup>の加圧窒素ガス雰囲気中で1900℃にて20分間加熱し、窒化ケイ素の線状焼結体を得た。得られた線状焼結体の密度は3.15g/ccで、これは理論密度の98.7%に相当する。また直径は32 $\mu$ 、長さは84cmで断線が生じておら

ず、好ましくは20〜1000倍の長さに延伸し、次いで樹脂被覆面を少なくとも100kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは1t/cm<sup>2</sup>以上の圧力で加圧した後、加熱・焼成する方法である。

#### 実施例1

原料粉末として平均粒子径が0.23 $\mu$ の窒化ケイ素粉末を用い、これの100重量部に対して、焼結助剤として平均粒子径が0.15 $\mu$ のアルミナ粉末2重量部と平均粒子径が0.25 $\mu$ のイットリア粉末4重量部を加え、更に成形助剤として、水に平均分子量の20万のポリエチレンオキシドを5重量%溶解させた水溶液を18重量部加え、これらをボールミルを用いて20時間混合した。得られた混合物を、押し出し成形機を用いて内径0.3mmのノズルより面圧250kg/cm<sup>2</sup>の圧力で押し出し、直径0.3mmの線状粉末成形体を得た。この成形体中の粉末の充填密度は47%であった。

次に得られた線状粉末成形体の表面に、平均分子量が8万のポリビニールアルコールの15重量%水溶液を浸漬・引き上げによって250 $\mu$ の厚さに

ず、引張強度は10点の平均で141kg/mm<sup>2</sup>、標準偏差は5.9kg/mm<sup>2</sup>であった。

#### 比較例1

実施例1と全く同様にして得た窒化ケイ素粉末を主成分とする直径が0.3mmの線状粉末成形体を、実施例1と全く同様にしてポリビニールアルコール水溶液を表面に塗布した状態で延伸し、次いで被膜を固化させて得た長さ1mの線状粉末成形体を等方加圧は行わずに以降の工程は実施例1と全く同様にして大気中で室温より600℃まで10℃/minの昇温速度で加熱し、次に9kg/cm<sup>2</sup>の加圧窒素ガス雰囲気中で1900℃にて20分間加熱し、窒化ケイ素の線状焼結体を得た。得られた線状焼結体の密度は2.72g/ccで、これは理論密度の85.3%に相当する。また直径は35 $\mu$ 、長さは81cmで断線が8ヶ所に発生しており、引張強度は10点の平均で26kg/mm<sup>2</sup>、標準偏差は7.4kg/mm<sup>2</sup>であった。実施例1と比較例1との比較より、線状粉末成形体を等方圧縮することが、線状焼結体の密度を高め断線を生じにくくし、引張強度を高めるに効果な



効果を奏することが分かる。

#### 実施例 2

原料粉末として平均粒子径が $0.21\mu$ の炭化ケイ素粉末を用い、これの100重量部に対して、焼結助剤として平均粒子径が $0.35\mu$ の炭化ホウ素を0.6重量部と、平均粒子径が $0.07\mu$ の単体炭素粉末を2重量部加え、これらをボールミルを用いて15時間混合した後、更に成形助剤として平均分子量が11万のポリプロピレン25重量部を加え、加熱ニーダを用いて250℃の温度で2時間混合し、粉末とポリプロピレンとの混合物を得た。

次に図2、3に示した二重構造のノズルを備えた押出し成形機を用いて、内径 $0.2\text{mm}$ のノズル1より250℃に加熱した粉末とポリプロピレンとの混合物を面圧 $350\text{kg/cm}^2$ の圧力で押出し、同時にノズル1を囲む内径 $2.0\text{mm}$ 、外径 $3.0\text{mm}$ のリング状のノズル2より250℃に加熱した平均分子量が、9万のポリアミドを面圧 $30\text{kg/cm}^2$ の圧力で押出しながら、これら押出された粉末とポリプロピレンの混合物とポリアミドをノズル1の押出し速度

度の有意差は認められなかった。

#### 実施例 3

原料粉末として平均粒子径が $0.27\mu$ のアルミナ粉末を用い、これの100重量部に対して、焼結助剤として平均粒子径が $0.24\mu$ の $\text{HgO}$ を0.5重量部加えて、ボールミルを用いて10時間混合した後、更に成形助剤として平均分子量が9万のポリエチレン25重量部加え、加熱ニーダを用いて120℃の温度で2時間混合し、粉末とポリエチレンとの混合物を得た。

次に、実施例2で用いたと同じ押出し成形機を用いて、内径 $0.2\text{mm}$ のノズル1より125℃に加熱した粉末とポリエチレンの混合物を面圧 $300\text{kg/cm}^2$ の圧力で押出し、同時にノズル2より150℃に加熱した平均分子量が、6万のポリ塩化ビニルを、面圧 $20\text{kg/cm}^2$ の圧力で押出しながら、これら押出された粉末とポリエチレンの混合物とポリ塩化ビニルとをノズル1の押出し速度の70倍の速度で20℃の大気中で一体に引き取ることによって、ポリ塩化ビニルで被覆した線状粉末成形体を得た。得

の100倍の速度で20℃の大気中で一体に引き取ることによって、ポリアミドで被覆した線状粉末成形体を得た。得られた線状粉末成形体は直径 $21\mu$ 、ポリアミドの膜厚 $23\mu$ 、粉末充填密度は48%であった。

得られた線状粉末成形体を1mの長さに10本切り取り、これら10本の線状粉末成形体を束ねた状態で、図1に示した等方圧縮機を用いて、伸長方向の直角方向より $2\text{t/cm}^2$ の圧力で負荷した。加圧後の線状粉末成形体は、粉末充填密度が10本の平均で61%と向上していた。

次に10本の線状粉末成形体を束ねた状態で $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{mmHg}$ の真空中で2000℃で15分間加熱し、10本の炭化ケイ素の線状焼結体を得た。得られた線状焼結体には断線は生じておらず、密度の平均は $3.16\text{g/cc}$ で、これは理論密度の98.4%に相当する。また、直径及び長さは平均でそれぞれ $14\mu$ 、 $84\text{cm}$ であり、各線状焼結体で10点ずつ測定した計100点の引張り強度は平均で $187\text{kg/mm}^2$ 、標準偏差は $7.8\text{kg/mm}^2$ であり、各線状焼結体間での引張り強

度差は認められなかった。

得られた線状粉末成形体は直径 $25\mu$ 、ポリ塩化ビニルの膜厚 $32\mu$ 、粉末充填密度は51%であった。次に得られた線状粉末成形体を1mの長さに20本切り取り、これら20本の線状粉末成形体を束ねた状態で、実施例2と同様にして伸長方向の直角方向より $2\text{t/cm}^2$ の圧力で負荷した。加圧後の線状粉末成形体は、粉末充填密度が20本の平均で62%と向上していた。

次に20本の線状粉末成形体を束ねた状態で、大気中で室温より600℃まで $10^\circ\text{C/min}$ の昇温速度で加熱して成形助剤と被膜とを除去した後、1気圧の水素雰囲気中で1700℃にて1時間加熱し、20本のアルミナの線状焼結体を得た。得られた線状焼結体には断線は生じておらず、密度の平均は $3.96\text{g/cc}$ で、これは理論密度の99.3%に相当する。

また、直径及び長さは平均でそれぞれ $20\mu$ 、 $86\text{cm}$ であり、各線状焼結体で10点ずつ測定した計200点の引張り強度は平均で $173\text{kg/mm}^2$ 、標準偏差は $6.6\text{kg/mm}^2$ であり、各線状焼結体間での引張り強度の有意差は認められなかった。

## 実施例 4

原料粉末として平均粒子径が $0.41\mu$ の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の組成の超伝導粉末を用い、これの100重量部に対して、アセトンに平均分子量が25万のポリアクリル酸メチル15重量%溶解させた溶液を20重量部加え、ヘンシェルミキサーを用いて5時間混合した。得られた混合物を実施例1と同様にして押し出し成形し、直径 $0.3mm$ の線状成形体とした。成形体中の粉末の充填密度は50%であった。

次に得られた線状粉末成形体の表面に、平均分子量が5万のポリアクリルニトリルを10重量%ジメチルアセトアミドに溶解させた溶液をスプレーによって $300\mu$ の厚さに塗布した後、直ちに室温にて200倍の長さ引延し、続いて $70^\circ C$ の大気中にて2時間放置することによって被膜を固化させた。この状態での粉末成形体は、直径 $21\mu$ で粉末充填密度は48%、ポリアクリルニトリルの被膜の厚みは約 $20\mu$ であった。

次に実施例1と同様にして、 $1m$ の長さの線状

粉末成形体を $2t/cm^2$ の圧力で等方加圧し、粉末充填密度が65%の成形体を得た。

次に、この線状粉末成形体を、大気中で $900^\circ C$ にて2時間加熱し、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の組成の超伝導セラミックス線状焼結体を得た。得られた線状焼結体には断線は生じておらず、直径は $15\mu$ 、長さは $87cm$ で、焼結体の断面組織から密度を求めたところ98%であった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施に使用する円筒状の等方圧縮機の1例を断面図で示したものである。第2図および第3図は実施例2および3で使用した押し出し成形機のノズル部分を示したものであり、第2図は断面図、第3図は平面図である。

なお、第1図においてセラミックス粉末線状成形体は、線状成形体加圧部6に装入され、成形ゴム型3によって二次元の等方圧縮力を受けるが、その作動機構は油圧ポンプ等で加圧された圧力媒体が、圧力媒体用ノズル5より圧力媒体槽4に入り、加圧ゴム型2を加圧し、更に、成形ゴム型3

を加圧することによる。

第1図において、

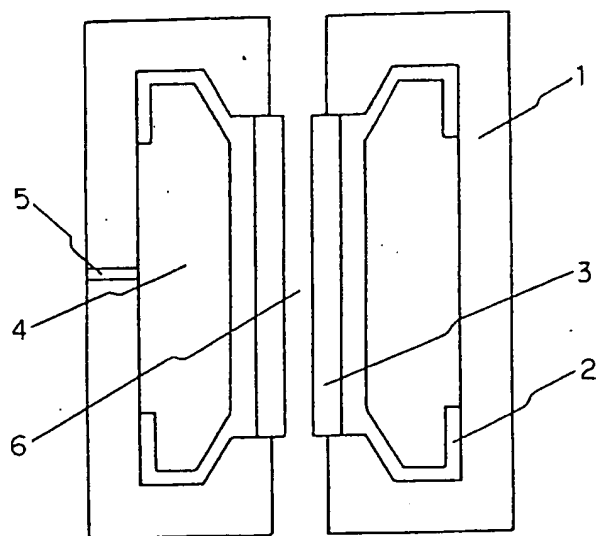
- 1..... 圧力容器、
- 2..... 加圧ゴム型、
- 3..... 成形ゴム型、
- 4..... 圧力媒体槽、
- 5..... 圧力媒体用ノズル、
- 6..... 線状成形体加圧部、

第2図又は第3図において、

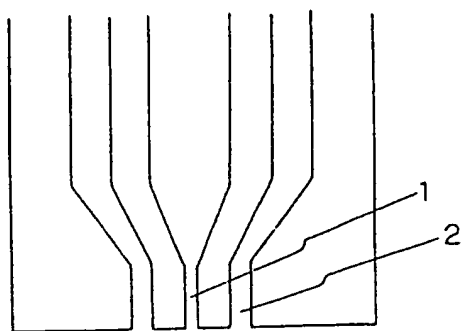
- 1..... ノズル、
  - 2..... ノズル、
- を示す。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

第1図



第 2 図



第 3 図

